

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

AF
12 Offenlegungsschrift
10 DE 198 48 578 A 1

51 Int. Cl.⁶:
G 01 N 27/407
F 02 D 41/14
// B01D 53/04

21 Aktenzeichen: 198 48 578.6
22 Anmeldetag: 21. 10. 98
43 Offenlegungstag: 6. 5. 99

DE 198 48 578 A 1

30 Unionspriorität:

97-54188 22. 10. 97 KR
98-20896 05. 06. 98 KR

71 Anmelder:

Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd., Suwon-Si,
Kyongki-do, KR

74 Vertreter:

Wilhelms, Kilian & Partner, 81541 München

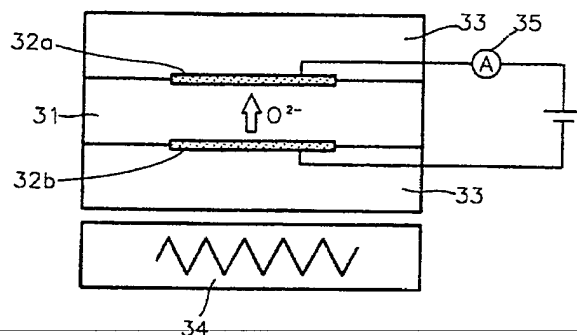
72 Erfinder:

Lee, Jong-heun, Seoul/Soul, KR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators

57 Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators mit einer ionenleitenden Elektrolytschicht 31, einer Anode 32a und einer Kathode 32b, die jeweils auf einer Seite der Elektrolytschicht 31 ausgebildet sind, und mit Gasdiffusionssteuersperrschichten 33, die um die Elektrolytschicht 31 geschichtet sind und die Anode 32a und die Kathode 32b überdecken, wobei die Elektrolytschicht 31 und die Gasdiffusionssteuersperrschichten 33 aus dem gleichen Material gebildet sind, das stabilisiertes Zirkoniumdioxid und ein anorganisches Material enthält. Dieser Sensor kann den Begrenzungsstrom erfassen, der proportional zur Abweichung vom theoretischen Luftkraftstoffverhältnis ist, ohne daß eine zusätzliche Treiberschaltung zum Ändern der Richtung des Pumpstromes in Abhängigkeit vom kraftstoffarmen Bereich oder kraftstoffreichen Bereich benötigt wird. Der Sensor kann daher die Abnahme der Leistungsfähigkeit über den gleichen breiten Bereich erfassen, wie es mittels eines Breitbereichsluftkraftstoffsensors möglich ist. Da die Elektrolytschicht 31 und die Gasdiffusionssteuersperrschichten 33 bei dem Sensor aus dem gleichen Material bestehen, ist der Herstellungsvorgang vereinfacht, und da die Wärmeausdehnungskoeffizienten aller Schichten gleich sind, ergibt sich eine hohe Hitze- und Stoßfestigkeit. Durch die Wahl der Stärke der Gasdiffusionssteuersperrschichten 33 oder des Flächenbereiches der Elektroden 32a, 32b kann weiterhin ein gleicher Begrenzungsstrom im ...



DE 198 48 578 A 1

USPS EXPRESS MAIL
EL 897 676 425 US
JULY 31 2001

BUNDESDRUCKEREI 03.99 902 018/875/1

23

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators, der insbesondere dazu dienen soll, das Maß an Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Dreizegekatalysators, der dazu dient, die Abgase der Maschine eines Kraftfahrzeuges zu reinigen, in einem weiten Bereich mit hoher Genauigkeit zu erfassen.

Mit zunehmenden Umweltproblemen sind die Beschränkungen hinsichtlich der Abgase von Kraftfahrzeugen, die als ein Hauptgrund der Luftverschmutzung anzusehen sind, erhöht worden. Die Zusammensetzung der Abgase von Kraftfahrzeugen mit Benzinmotoren hängt sehr eng vom Mischungsverhältnis zwischen der Luft und dem Kraftstoff, d. h. vom Luftkraftstoffverhältnis ab. Bezogen auf ein theoretisches Luftkraftstoffverhältnis von 14,7 : 1 werden Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und so weiter als schädliche oder giftige Gase bei kraftstoffreichen Verhältnissen und Stickstoffoxide bei kraftstoffarmen Verhältnissen abgegeben.

Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickstoff sind insbesondere die sogenannten drei giftigen Gase, deren Beseitigung im Abgas zur Entwicklung des sogenannten Dreizegekatalysators geführt hat.

Im allgemeinen wird ein Dreizegekatalysator dadurch erhalten, daß Cordierit mit einer Wabenstruktur mit Platin Pt, Paladium Pd, Rhodium Rh und Ceroxid CeO_2 beschichtet wird. Während des normalen Betriebes wird die Maschine eines Kraftfahrzeuges mit einem derartigen Dreizegekatalysator so gesteuert, daß sie zwischen dem kraftstoffreichen und dem kraftstoffarmen Bereich bezogen auf das theoretische Luftkraftstoffverhältnis läuft. Wenn die drei giftigen Gase durch den Katalysator hindurchgehen, wird das in den Gasen enthaltene Stickstoffoxid vermindert und werden Kohlenwasserstoffe oder Kohlenmonoxid oxidiert, so daß die drei giftigen Gase in unschädliche Gase wie beispielsweise H_2O , CO_2 und N_2 umgewandelt werden.

Es ist bekannt, daß die Leistungsfähigkeit eines Dreizegekatalysators, d. h. seine Reinigungsfähigkeit nahe am theoretischen Luftkraftstoffverhältnis am größten ist. Es ist somit wichtig, die Maschine so zu regeln, daß sie nahe am theoretischen Luftkraftstoffverhältnis läuft, indem eine Steuereinrichtung wie beispielsweise ein Sauerstoffsensor verwendet wird.

Wenn jedoch der Katalysator über lange Zeit benutzt worden ist oder die Wabenstruktur des Katalysators beschädigt oder zerstört ist, ist eine Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit des Katalysators unvermeidlich. Diese hat dann zur Folge, daß giftige Gase in die Luft abgegeben werden, ohne daß eine Reinigung der Abgase in ausreichendem Maße durch den Katalysator erfolgen kann. Um die schädlichen Gase zu vermindern, muß daher das Maß an Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit des Katalysators erfaßt und erkannt werden. Bei einem herkömmlichen Verfahren zum Erfassen und Erkennen des Maßes an Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators werden zwei Sensoren vorgesehen, von denen einer stromaufwärts und einer stromabwärts vom Katalysator angeordnet wird, und werden die von den Sensoren kommenden Signale miteinander verglichen. Der bei dem herkömmlichen Verfahren benutzte Sensor kann entweder ein Sauerstoffsensor vom Typ eines Konzentrationselementes, d. h. eine sogenannte Lambdasonde oder ein Breitbereichsluftkraftstoffsensor sein.

Das Verfahren, die Signale von zwei Sauerstoffsensoren vom Typ eines Konzentrationselementes zu vergleichen, beruht zunächst auf dem folgenden Meßprinzip. Ein Sauerstoffsensor vom Typ eines Konzentrationselementes erfaßt ein Luftkraftstoffverhältnis sowie die Konzentration des

Sauerstoffs im Abgas, indem die elektromotorische Kraft als Sensorsignal benutzt wird, die durch Sauerstoffionen erzeugt wird, die sich in einem Elektrolyten bewegen. Ein Sauerstoffsensor vom Typ eines Konzentrationselementes zeichnet sich dadurch aus, daß sich das Sensorsignal abrupt in der Nähe des theoretischen Luftkraftstoffverhältnisses ändert. Die elektromotorische Kraft ist zwischen dem kraftstoffreichen Bereich und dem kraftstoffarmen Bereich sehr verschieden, sie beträgt annähernd 100mV im kraftstoffarmen Bereich jedoch annähernd 800mV im kraftstoffreichen Bereich. Wenn bei einer Maschine ein Sauerstoffsensor zur Regelung des Luftkraftstoffverhältnisses benutzt wird, bewegt sich im allgemeinen das Luftkraftstoffverhältnis zwischen annähernd 14 und 15 vor dem Durchgang der Abgase durch den Katalysator. Wenn die Abgase durch einen Katalysator mit hohem Reinigungswirkungsgrad gehen, nimmt das Luftkraftstoffverhältnis jedoch deutlich beispielsweise auf 14,4 bis 14,6 um das theoretische Luftkraftstoffverhältnis herum ab. Wenn der Umwandlungswirkungsgrad des Katalysators sehr hoch ist, führt somit der Unterschied im Luftkraftstoffverhältnis vor und nach dem Durchgang durch den Katalysator zu einer Änderung im Sensorsignal eines Sauerstoffsensors vom Typ eines Konzentrationselementes. Der Umwandlungswirkungsgrad des Katalysators kann daher dadurch ermittelt werden, daß die Änderung im Sensorsignal vor und nach dem Durchgang des Abgases durch den Katalysator erfaßt wird.

Da sich jedoch das Sensorsignal scharf um das theoretische Luftkraftstoffverhältnis bei einem Sauerstoffsensor vom Typ eines Konzentrationselementes ändert, hat ein derartiger Sauerstoffsensor den Nachteil, daß der Unterschied in den Sensorsignalen dann nicht erfaßt werden kann, wenn der Reinigungswirkungsgrad des Katalysators nur leicht abnimmt. Es ist berichtet worden, daß der erfaßbare Bereich unter Verwendung eines Sauerstoffsensors vom Typ eines Konzentrationselementes darauf beschränkt ist, daß der Umwandlungswirkungsgrad des Katalysators über 70% der Anfangsleistungsfähigkeit liegt, wie es in Fig. 1 dargestellt ist. Es ist mit anderen Worten unmöglich, das Maß an Abnahme der Leistungsfähigkeit unter Verwendung eines Sauerstoffsensors vom Typ eines Konzentrationselementes über einen weiten Bereich zu erfassen und zu diagnostizieren.

Es gibt auch ein Verfahren, die Sensorsignale von zwei Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensoren zu vergleichen. Wie es in Fig. 2 dargestellt ist, ist ein Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensor eine Weiterentwicklung des üblichen Begrenzungs- oder Grenzstromsensors. Das heißt, daß ein Sensorelement zusätzlich bei einem Begrenzungsstromsensor vorgesehen ist und daß eine zusätzliche Treiberschaltung zum Ändern der Richtung und der Amplitude der anliegenden Spannungen nach Maßgabe der Luftkraftstoffverhältnisse vorgesehen ist, derart, daß das Luftkraftstoffverhältnis über einen weiten Bereich von kraftstoffarmen Verhältnissen bis zu kraftstoffreichen Verhältnissen erfaßt werden kann. Es ist allgemein bekannt, daß der Beeinträchtigungsbereich eines Katalysators, der mit einem derartigen Breitbereichsluftkraftstoffsensor erfaßbar ist, bei 40 bis 100% des Anfangsreinigungswirkungsgrades liegt. Ein weiterer Vorteil eines derartigen Breitbereichsluftkraftstoffsenors besteht darin, daß ein Sensorsignal erhalten werden kann, das mit dem Luftkraftstoffverhältnis linear ist. Wenn somit Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensoren stromaufwärts und stromabwärts vom Katalysator angeordnet werden und die Sensorsignale verglichen werden, die von beiden Sensoren jeweils erhalten werden, können Daten erzielt werden, die linear proportional zum Maß an Beeinträchtigung des Katalysators sind.

Wenn ein derartiger Breitbereichsluftkraftstoffverhält-

nissensor als Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators verwandt wird, ergeben sich jedoch die folgenden Probleme. Fig. 2 zeigt den Aufbau eines herkömmlichen Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensors. Der herkömmliche Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensor weist eine Schaltung auf, die die elektromotorische Kraft eines Sensorelementes 21 mit 450mV mittels eines Komparators 22 vergleicht und das Vergleichsergebnis zur Änderung des Pumpstromes an eine Pumpzelle 23 rückkoppelt. In Fig. 2 sind eine Diffusionssperre 24, eine Schutzschicht 25 und eine Dichtschicht 26 dargestellt. Bei dem herkömmlichen Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensor sollten alle heterogenen Schichten, d. h. das Sensorelement 21 und die Pumpzelle 23, die jeweils zwei Elektroden 27a bis 27d aufweisen, die auf beiden Seiten einer Elektrolytschicht ausgebildet sind, die Diffusionssperre 24, die Schutzschicht 25 und die Dichtschicht 26 gemeinsam durch Brennen gebildet werden. Die Herstellung ist daher schwierig. Der herkömmliche Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensor benötigt darüber hinaus eine komplizierte zusätzliche Schaltung, was seine Kosten erhöht. Es ist somit problematisch, einen derartigen Breitbereichsluftkraftstoffsensor als Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators zu verwenden.

Wünschenswert wäre daher ein Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators, der einen einfachen Aufbau und eine ähnliche Leistungsfähigkeit wie ein Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensor hat, der aber einfacher herstellbar ist.

Weiterhin ist der Grenz- oder Begrenzungsstrom im kraftstoffreichen Bereich verglichen mit dem kraftstoffarmen Bereich relativ hoch. Diese Erscheinung tritt auf, da der Begrenzungsstrom im kraftstoffreichen Bereich die Summe der Ströme ist, die durch die Oxidation von H_2 , CO und C_mH_n hervorgerufen wird, während der Begrenzungsstrom im kraftstoffarmen Bereich die Summe der Ströme ist, die durch die Reduktion von O_2 und NO_x hervorgerufen werden. Aufgrund eines hohen Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff ist somit der Begrenzungsstrom im kraftstoffreichen Bereich sehr hoch. Ein derartiger Unterschied in den Begrenzungsströmen im kraftstoffarmen und kraftstoffreichen Bereich ist zur Erfassung des theoretischen Luftkraftstoffverhältnisses ungünstig.

Durch die Erfindung sollen die obigen Probleme beseitigt werden und soll daher ein Sensor zum Erfassen des Maßes an Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators innerhalb eines erfassbaren Bereiches geschaffen werden, der dem Erfassungsbereich eines Breitbereichsluftkraftstoffsenors ähnlich ist, wobei jedoch erreicht sein soll, daß der erfindungsgemäße Sensor problemlos hergestellt werden kann und einen einfachen Aufbau hat.

Der erfindungsgemäße Sensor zum Erfassen des Maßes an Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators soll insbesondere einen gleichen Begrenzungsstrom unabhängig davon liefern, ob man sich im kraftstoffarmen oder kraftstoffreichen Bereich befindet.

Dazu erfaßt der erfindungsgemäße Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators eine ionenleitende Elektrolytschicht, eine Anode und eine Kathode, die jeweils auf einer Seite der Elektrolytschicht ausgebildet sind, und Gasdiffusionssteuersperrschichten, die jeweils um die Elektrolytschicht geschichtet sind und die Anode und die Kathode überdecken, wobei die Elektrolytschicht und die Gasdiffusionssteuersperrschichten aus dem gleichen Material, das stabilisiertes Zirkoniumdioxid und ein anorganisches Material enthält, gebildet sind.

Der erfindungsgemäße Sensor ist vorzugsweise so ausgebildet, daß die Stärken der Gasdiffusionssteuersperrschich-

ten verschieden sind oder die Flächenbereiche der Elektroden verschieden sind.

Es wird weiterhin ein Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators vorgeschlagen, der eine ionenleitende Elektrolytschicht, eine Anode und eine Kathode, die parallel zueinander auf einer Seite der Elektrolytschicht ausgebildet sind, und Gasdiffusionssteuersperrschichten umfaßt, die auf eine Seite der Elektrolytschicht geschichtet sind und die Anode und die Kathode überdecken, wobei die Elektrolytschicht und die Gasdiffusionssteuersperrschichten aus dem gleichen Material, das stabilisiertes Zirkoniumdioxid und ein anorganisches Material enthält, gebildet sind.

Vorzugsweise ist dieser Sensor so ausgebildet, daß die Gasdiffusionssteuersperrschichten nur die ionenleitenden Bereiche der Elektroden überdecken.

Stabilisiertes Zirkoniumdioxid kann Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid YSZ, Magnesiumoxid (MgO) stabilisiertes Zirkoniumdioxid MSZ oder Calciumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid CSZ sein, die dadurch erhalten werden, daß Zirkoniumdioxid, vorzugsweise YSZ, ein Stabilisator zugegeben wird, der aus einer Gruppe gewählt wird, die aus Yttriumoxid Y_2O_3 , Magnesiumoxid MgO und Calciumoxid CaO besteht.

Die Zugabe eines anorganischen Materials zum stabilisierten Zirkoniumdioxid wandelt die feine Struktur des stabilisierten Zirkoniumdioxids in eine poröse Struktur um und wirkt daher als Struktursteuertoff. Das anorganische Material kann Al_2O_3 , YSZ, MSZ und CSZ sein. Wenn YSZ, MSZ und CSZ als anorganisches Material verwandt werden, sollten diese Materialien größere Teilchendurchmesser haben als dann, wenn sie als stabilisiertes Zirkoniumdioxid benutzt werden. Wenn das anorganische Material Aluminiumoxid ist; sollte vorzugsweise der Anteil an anorganischem Material 10 bis 40 Gew.-% auf der Grundlage des Gesamtgewichtes der Elektrolytschicht und der Diffusionssteuersperrschichten betragen und sollte der Teilchendurchmesser bei 0,5 bis 50 μm liegen. Bei einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung kann eine Heizeinrichtung zum Erwärmen des Sensors auf einer der beiden Gasdiffusionssteuersperrschichten angeordnet sein.

Im folgenden werden anhand der zugehörigen Zeichnung besonders bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung näher beschrieben. Es zeigen

Fig. 1 in einer graphischen Darstellung den Katalysatorerfassungsbereich eines herkömmlichen Sensors vom Typ eines Konzentrationselementes,

Fig. 2 in einem Diagramm den Aufbau eines herkömmlichen Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensors,

Fig. 3 eine Schnittansicht eines ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Sensors zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators,

Fig. 4 den Aufbau des Sensors von Fig. 3,

Fig. 5 den Aufbau eines zweiten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Sensors zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators,

Fig. 6 den Aufbau eines dritten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Sensors zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators,

Fig. 7A in einer graphischen Darstellung das Grundprinzip der Erfassung des Sauerstoffs eines üblichen Begrenzungsstromsensors in einem Oxidationszustand,

Fig. 7B in einer graphischen Darstellung das Prinzip der Erfassung von Kohlenmonoxid eines üblichen Begrenzungsstromsensors in einem Reduktionszustand,

Fig. 8A und 8B in graphischen Darstellungen das Arbeitsprinzip des in Fig. 4 dargestellten ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Sensors im kraftstoffarmen

und im kraftstoffreichen Bereich jeweils,

Fig. 9 in einer graphischen Darstellung einen Vergleich der Änderung in den Signalen vor und nach dem Durchgang durch einen Dreiwegekatalysator bei einem Sensor vom Typ eines Konzentrationselementes, bei einem Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensor und bei dem erfindungsgemäßen Sensor,

Fig. 10A und 10B in Diagrammen das Arbeitsprinzip des zweiten Fig. 5 dargestellten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Sensors im kraftstoffarmen und im kraftstoffreichen Bereich jeweils,

Fig. 11 in einer graphischen Darstellung die Begrenzungsstromcharakteristik des in Fig. 4 dargestellten Sensors,

Fig. 12 ein typisches Kraftfahrzeugmaschinenystem zur Erfassung der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators,

Fig. 13A und 13B in graphischen Darstellungen die Ausgangssignale eines herkömmlichen Sauerstoffsensors vom Typ eines Konzentrationselementes bei einer Maschinendrehzahl von 800 Umdrehungen pro Minute und 2000 Umdrehungen pro Minute jeweils,

Fig. 14A und 14B in graphischen Darstellungen die Ausgangssignale des in Fig. 4 dargestellten Sensors bei einer Maschinendrehzahl von 800 Umdrehungen pro Minute und 2000 Umdrehungen pro Minute jeweils,

Fig. 15 in einer graphischen Darstellung die Begrenzungsstromcharakteristik des in Fig. 4 dargestellten Sensors, der zwei Gasdiffusionssteuersperrschichten mit verschiedener Stärke aufweist, und zwar im kraftstoffarmen und im kraftstoffreichen Bereich,

Fig. 16A und 16B in graphischen Darstellungen die Ausgangssignale des in Fig. 4 dargestellten Sensors, der zwei Gasdiffusionssteuersperrschichten mit verschiedener Stärke hat, und zwar für einen Maschinendrehzahl von 800 Umdrehungen pro Minute und 2000 Umdrehungen pro Minute jeweils, und

Fig. 17 in einer graphischen Darstellung die Ausgangssignale des in Fig. 5 dargestellten Sensors mit zwei Elektroden, die verschiedene Flächenbereiche haben.

In Fig. 3 ist in einer Schnittansicht ein erstes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Sensors zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators dargestellt. Der in Fig. 3 dargestellte Sensor weist eine Elektrolytschicht 31, Elektroden 32a und 32b, Gasdiffusionssteuersperrschichten 33 und eine Heizung 34 auf. Die beiden Elektroden sind als Anode 32a und Kathode 32b nach Maßgabe der Pumprichtung der Sauerstoffionen bestimmt. Wie es oben beschrieben wurde, hat der erfindungsgemäße Sensor verglichen mit dem Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensor von Fig. 2 einen einfachen Aufbau, er kann einen Begrenzungsstrom erfassen, der proportional zur Abweichung vom theoretischen Luftkraftstoffverhältnis sowohl im kraftstoffarmen als auch im kraftstoffreichen Bereich ist. Wenn somit Abgas durch den Katalysator in der Nähe des theoretischen Luftkraftstoffverhältnisses gereinigt wird, nimmt der Begrenzungsstrom verglichen mit den Verhältnissen vor dem Durchgang durch den Katalysator deutlich ab. Das Maß an Abnahme des Begrenzungsstromes ist weiterhin proportional zum Luftkraftstoffverhältnis, so daß das Maß an Abnahme an Leistungsfähigkeit des Katalysators innerhalb eines breiten Bereiches wie beim Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensor erfaßt werden kann.

Fig. 4 zeigt eine weitere Ansicht des Sensors zum Erfassen des Maßes an Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators, der in Fig. 3 dargestellt ist. Der Sensor enthält zwei Elektroden 42a und 42b, die jeweils auf einer Seite einer Elektrolytschicht 41 ausgebildet sind, und zwei Gasdif-

fusionssteuersperrschichten 43a und 43b, die um die Elektrolytschicht 41 geschichtet sind und die Elektroden 42a und 42b jeweils überdecken. In den Elektroden 42a und 42b ist jeweils ein breiter Bereich ein ionenleitender Bereich, der auf einer hohen Temperatur während des Betriebes des Sensors gehalten wird, und ist ein schmaler Bereich jeweils ein Zuleitungsbereich zum Führen eines elektrischen Signals.

Um das Problem eines hohen Begrenzungsstromes im kraftstoffreichen Bereich verglichen mit dem kraftstoffarmen Bereich zu beseitigen, sollte der Begrenzungsstrom im kraftstoffreichen Bereich herabgesetzt werden oder sollte der Begrenzungsstrom im kraftstoffarmen Bereich erhöht werden. Um das Maß an Diffusion des Sauerstoffgases zur Kathode zu erhöhen, sollte daher der Flächenbereich der Kathode soweit erhöht werden, daß er größer als der der Anode ist, oder sollte die Stärke der Gasdiffusionssteuersperrschicht in der Nähe der Kathode soweit herabgesetzt werden, daß sie kleiner als die der Gasdiffusionssteuersperrschicht in der Nähe der Anode ist.

Wenn bei dem in Fig. 4 dargestellten Sensor somit Sauerstoffionen vom Bereich unter der Elektrolytschicht 41 nach oben gepumpt werden, nimmt der Flächenbereich der Kathode 42b soweit zu, daß er größer als der der Anode 42a wird. Als Alternative kann die Stärke der Gasdiffusionssteuersperrschicht 43b in der Nähe der Kathode 42b so gewählt sein, daß sie kleiner als die der Gasdiffusionssteuersperrschicht 43a in der Nähe der Anode 42a ist. Wenn Elektroden mit verschiedenen Flächenbereichen vorgesehen sind, beträgt vorzugsweise das Flächenverhältnis von Kathode zu Anode 1 : 1,3 bis 2,5.

Fig. 5 zeigt den Aufbau eines zweiten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Sensors zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators. Der Sensor ist ein Planarsensor, bei dem zwei Elektroden 52a und 52b parallel zueinander auf eine Seite einer Elektrolytschicht 51 gedruckt sind und eine poröse Gasdiffusionssteuersperrschicht 53 darauf geschichtet ist.

In Fig. 6 ist ein drittes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Sensors zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators dargestellt, der gleichfalls wie der in Fig. 5 dargestellte Sensor ein Planarsensor ist und bei dem eine Gasdiffusionssteuersperrschicht 63 so ausgebildet ist, daß sie nur die ionenleitenden Bereiche der Elektroden 62a und 62b überdeckt.

Bei den in den Fig. 5 und 6 dargestellten Sensoren kann der Flächenbereich der Kathode erhöht werden, um den Begrenzungsstrom im kraftstoffarmen Bereich zu erhöhen (siehe Fig. 10A und 10B).

Die in den Fig. 4 bis 6 dargestellten Sensoren können als Sauerstoffsensoren vom Begrenzungsstromtyp verwandt werden, wobei sie ausgezeichnete Eigenschaften zeigen sowie problemlos herzustellen sind.

Die Fig. 7A und 7B zeigen das Arbeitsprinzip eines üblichen Begrenzungsstromsensors im kraftstoffarmen Bereich (Oxidationszustand) und im kraftstoffreichen Bereich (Reduktionszustand) jeweils. Wie es in Fig. 7A dargestellt ist, ist das Maß an Diffusion von Sauerstoffgas größer als das Maß an gepumpten Sauerstoffionen, da dieses im kraftstoffarmen Bereich niedrig ist (d. h. wenn die anliegende Spannung niedrig ist), so daß das Maß an gepumpten Ionen proportional zur anliegenden Spannung zunimmt. Wenn jedoch das Maß an gepumpten Sauerstoffionen auf einen bestimmte Wert zugenommen hat, wird die Diffusion des Sauerstoffgases der für das Pumpen bestimmende Faktor, so daß ein bestimmter Pumpstrom fließt. Da das Maß an Sauerstoffgas, das zur Kathode diffundiert, direkt proportional zur externen Sauerstoffkonzentration ist, kann als Signal für den Sensor ein Pumpstrom erhalten werden, der proportional zur Sauer-

stoffkonzentration ist. Wie es in Fig. 7B dargestellt ist, werden andererseits Sauerstoffionen im kraftstoffreichen Bereich in eine Diffusionskammer von außen gepumpt. Die gepumpten Sauerstoffionen werden dadurch verbraucht, daß in der Diffusionskammer ein Reduktionsgas oxidiert wird, so daß der Begrenzungsstrom proportional zum Maß an Diffusion des Reduktionsgases ist. Ein üblicher Begrenzungsstromsensor drückt das Luftkraftstoffverhältnis in Form der Höhe des Begrenzungsstromes aus.

Fig. 8A und 8B zeigen das Arbeitsprinzip des Sensors zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators, der in Fig. 3 dargestellt ist, und zwar im kraftstoffarmen Bereich (Oxidationszustand) sowie im kraftstoffreichen Bereich (Reduktionszustand) jeweils. Die Fig. 10A und 10B zeigen das Pumpen von Sauerstoffionen von einer unteren Elektrode zu einer oberen Elektrode, wobei die untere und die obere Elektrode jeweils Kathode und Anode sind.

Da gemäß Fig. 8A die Sauerstoffkonzentration im kraftstoffarmen Bereich hoch ist, arbeiten zunächst alle Schichten als Diffusionssteuersperrschichten, wenn Sauerstoffionen herausgepumpt werden. In diesem Fall hängt das Maß an gepumpten Sauerstoffionen von dem Maß an Sauerstoffgas ab, das zur Kathode diffundiert. Wenn somit der Pumpstrom als Sensorsignal erfaßt wird, gibt das Sensorsignal die Begrenzungsstromcharakteristik proportional zur Konzentration des Sauerstoffgases wieder. Da im Gegensatz dazu die Konzentration der Reduktionsgase wie beispielsweise H_2 und CO im kraftstoffreichen Bereich hoch ist, werden die gepumpten Sauerstoffionen über eine Reaktion mit H_2 und CO der Anode verbraucht. Das Maß an gepumpten Sauerstoffionen hängt dann von dem Maß an Reduktionsgas ab, das zur oberen Elektrode diffundiert. Wie im kraftstoffarmen Bereich wird somit der Pumpstrom als Sensorsignal erfaßt, was zu einer Begrenzungsstromcharakteristik führt, die proportional zur Konzentration des Reduktionsgases ist.

Fig. 9 zeigt einen Vergleich der Sensorsignale einer Lambdasonde, eines Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensors und des erfindungsgemäßen Sensors vor und hinter einem Dreiwegekatalysator. In Fig. 9 zeigen die punktierten Linien die Sensorsignale vor dem Durchgang durch den Katalysator, zeigen die ausgezogenen Linien die Sensorsignale nach dem Durchgang durch den Katalysator und zeigen die strichpunktierten Linien jeweils die theoretischen Luftkraftstoffverhältnisse. Bei einer Lambdasonde (a) zeigt sich, daß die Signale sich im kraftstoffarmen Bereich oder im kraftstoffreichen Bereich kaum ändern jedoch eine plötzliche und starke Änderung am theoretischen Luftkraftstoffverhältnis erfahren. Wenn somit der Unterschied im Luftkraftstoffverhältnis vor und nach dem Durchgang durch den Katalysator nicht groß ist, d. h. wenn der Reinigungswirkungsgrad des Katalysators nicht groß ist, ist es schwierig die Abnahme der Leistungsfähigkeit des Katalysators zu erfassen.

Bei einem Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensor (b) sind die erhaltenen Signale nahezu proportional zum Luftkraftstoffverhältnis, so daß ein kleiner Unterschied im Luftkraftstoffverhältnis erfaßt werden kann. Das heißt, daß das Maß an Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit eines Katalysators über einen breiten Bereich erfaßt werden kann. Dabei ist das Signal im kraftstoffarmen Bereich ein positiver Wert und im kraftstoffreichen Bereich ein negativer Wert. Wie es oben beschrieben wurde, ist der Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensor jedoch aufgrund seines komplizierten Aufbaus schwierig herzustellen, er benötigt separate komplizierte Schaltungen, was die Herstellungskosten erhöht.

Schließlich ist bei dem erfindungsgemäßen Sensor zum

Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators (c) das Signal ein absoluter Wert im Gegensatz zum Signal des Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensors. Bei dem erfindungsgemäßen Sensor ist es somit nicht möglich, zwischen dem kraftstoffarmen Bereich und dem kraftstoffreichen Bereich über das Vorzeichen des Signals zu unterscheiden. Das theoretische Luftkraftstoffverhältnis, bei dem der Reinigungswirkungsgrad des Katalysators am größten ist, wird jedoch als ein Strom gleich Null erfaßt, so daß das bei der Benutzung problemlos ist. Es besteht darüber hinaus keine Notwendigkeit, eine separate Treiberschaltung zum Betreiben des Sensors vorzusehen, um die Pumpwirkung des Sauerstoffs und das Maß an gepumptem Sauerstoff zu verändern. Aufgrund des einfachen Aufbaus hat der erfindungsgemäße Sensor somit Vorteile in Hinblick auf seine Herstellung und seine Kosten.

Fig. 10A und 10B zeigen die Arbeitsprinzipien der in den Fig. 5 und 6 dargestellten Sensoren im kraftstoffarmen Bereich und im kraftstoffreichen Bereich jeweils. Das heißt, daß die Fig. 10A und 10B Schnitansichten der Planarsensoren jeweils mit einer Kathode und einer Anode zeigen, die parallel zueinander auf eine Seite einer Elektrolytschicht gedruckt sind, wobei der Flächenbereich der Kathode erhöht ist, um den Begrenzungsstrom im kraftstoffarmen Bereich zu erhöhen.

Das hat zur Folge, daß Begrenzungsströme im kraftstoffarmen Bereich und im kraftstoffreichen Bereich, die jeweils proportional zu den Konzentrationen eines oxidierenden Gases und eines reduzierenden Gases sind, als Sensorsignale erfaßt werden können, wenn der Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators gemäß der Erfindung benutzt wird. Je stärker das Abgas an Kohlenmonoxid CO, Kohlenwasserstoffen HC und Stickstoffoxiden NO_x durch den Katalysator gereinigt wird, um so stärker nimmt der Begrenzungsstrom proportional zum Maß an Reinigung zu. Das Maß an Abnahme der Leistungsfähigkeit des Katalysators kann somit linear über einen breiten Bereich unter Verwendung des erfindungsgemäßen Sensors erfaßt werden. Das heißt, daß dann, wenn das Abgas nahezu auf das theoretische Luftkraftstoffverhältnis nach dem Durchgang durch den Katalysator gereinigt wird, der Begrenzungsstrom nach dem Durchgang durch den Katalysator scharf abfällt verglichen mit dem Begrenzungsstrom vor dem Durchgang durch den Katalysator. Das Maß an Abnahme ist weiterhin proportional zum Luftkraftstoffverhältnis, so daß das Maß an Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators über einen breiten Bereich unter Verwendung des erfindungsgemäßen Sensors erfaßt und diagnostiziert werden kann, wie es sonst nur unter Benutzung des Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensors möglich ist. Da bei dem Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators die Elektrolytschicht und die Gasdiffusionssteuersperrschichten aus dem gleichen Material gebildet sind, haben sie gleiche Wärmeausdehnungskoeffizienten. Der Sensor hat daher eine ausgezeichnete Wärme- und Stoßfestigkeit und Dauerhaftigkeit und ist leicht herzustellen.

Der erfindungsgemäße Sensor ist weiterhin günstig bei der Erfassung eines theoretischen Luftkraftstoffverhältnisses, da ein gleicher Begrenzungsstrom im kraftstoffarmen und im kraftstoffreichen Bereich erhalten wird.

Im folgenden werden mehrere Beispiele im einzelnen beschrieben.

Beispiel 1

YSZ-Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von annähernd $0,05\mu m$ und Al_2O_3 -Pulver mit einem mittlere

ren Teilchendurchmesser von annähernd 2 µm wurden in einem Verhältnis von 85 : 15 gemischt. Anschließend wurden jeweils 100g des Pulvers 15 g eines Bindemittels (PVB), 8g eines Plastifizierers (DOP), 80g Toluol und 20g Ethanol als Lösungsmittel sowie 0,5g eines Dispersionsmittels (Triolat) zugegeben. Das Gemisch wurde in einer Zirkondioxidkugelmühle 24 Stunden lang gemahlen, anschließend entschäumt und bandgegossen, wodurch eine Rohfolie mit einer Stärke von 0,4mm gebildet wurde.

Nachdem eine Platinpaste Pt auf beide Oberflächen der YSZ-Al₂O₃ Rohfolie aufgebracht worden war, indem ein Siebdruckverfahren benutzt wurde, wurde die Paste bei annähernd 60°C 3 Stunden lang getrocknet, um Elektroden-schichten zu bilden. Die YSZ-Al₂O₃ Rohfolie wurde auf jede Elektroden-schicht aufgebracht und dann bei 1350°C unter normalen atmosphärischen Bedingungen gebrannt, wodurch der in Fig. 4 dargestellte Sensor gebildet wurde. Die Heizung zum Erwärmen des Sensors wurde dadurch gebildet, daß ein Platinheizmuster auf eine Aluminium-rohfolie (4 × 50 × 1mm) aufgedruckt wurde und das ganze bei 1500°C 2 Stunden lang gesintert wurde.

Fig. 11 zeigt in einer graphischen Darstellung die Begren-zungsstromcharakteristik des nach dem obigen Verfahren hergestellten Sensors im kraftstoffarmen Bereich (Oxidati-onszustand) und, im kraftstoffreichen Bereich (Reduktions-zustand) gemessen bei 750°C. Was das in Fig. 11 darge-stellte Ergebnis anbetrifft, so ist das Restgas außer O₂, CO₂ und CO Stickstoff.

Aus der graphischen Darstellung von Fig. 11 ist erkenn-bar, daß der Begrenzungsstrom im Oxidationszustand mit steigender Oxidationsgaskonzentration zunimmt. Wie es oben beschrieben wurde, entspricht der Begrenzungsstrom einem Sensorsignal proportional zum Maß an Sauerstoffgas, das zur Kathode (untere Elektrode) aus allen Richtungen des Sensors diffundiert. Der Begrenzungsstrom nimmt auch im Reduktionszustand mit steigender CO Konzentration zu. Dabei entspricht der Begrenzungsstrom einem Sensorsignal, das proportional zum Maß an CO ist, das zur Anode (obere Elektrode) diffundiert. Bei dem erfindungsgemäßen Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators kann somit der Begrenzungsstrom erfaßt werden, der linear proportional zum Maß an Abweichung vom theoretischen Luftkraftstoffverhältnis ist, und zwar unabh-ängig vom kraftstoffarmen oder kraftstoffreichen Zustand.

Aus der graphischen Darstellung von Fig. 11 ist weiterhin erkennbar, daß der Begrenzungsstrom bei 1% CO nahezu der gleiche wie bei 0,5% O₂ ist, was darauf beruht, daß ein 1/2 Mol Sauerstoff benötigt wird, um 1 Mol CO zu oxidie-ren. Da die beiden Diffusionssteuersperrschichten, die auf die obere und die untere Fläche der Elektrolytschicht ge-schichtet sind, weiterhin aus dem gleichen Material beste-hen und die gleiche Stärke haben, kann davon ausgegangen werden, daß die Mengen an Gasen, die über die oberen und unteren Diffusionssteuersperrschichten diffundieren, gleich sind.

Indem ein typisches Kraftfahrzeugmaschinensystem auf-gebaut wurde, wie es in Fig. 12 dargestellt ist, wurden die Charakteristiken der Erfassung der Abnahme der Leistungs-fähigkeit eines Katalysators für einen herkömmlichen Sau-erstoffsensor in Form eines Konzentrationselementes und für den erfindungsgemäße Sensorgemessen. In Fig. 12 ge-ben die Pfeile 1 und 2 die Strömungsrichtungen von Luft und Kraftstoff jeweils in einer Maschine wieder und zeigt der Pfeil 3 die Strömungsrichtung des Abgases. Wie es in Fig. 12 dargestellt ist, wird bei dem System zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators eine Lambdasonde 121 zum Betreiben der Maschine bei Verhält-nissen in der Nähe des theoretischen Luftkraftstoffverhält-

nisses benutzt und sind die zu prüfenden Sensoren 122 und 122', das heißt die herkömmlichen Sauerstoffelemente in Form von Konzentrationselementen oder die erfindungsge-mäßen Sensoren in Löchern angeordnet, die stromaufwärts und stromabwärts eines katalytischen Wandlers 127 ange-ordnet sind, so daß ein Signalkomparator 123 die Sensorsig-nale a und b vergleicht, die von den Sensoren 122 und 122' ausgegeben werden. Das System zur Erfassung der Ab-nahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators enthält weiterhin einen Luftströmungssteuersensor 125 zum Steu-ern der Menge an Luft, die in eine Maschine 124 strömt, eine Maschinensteuerung 126 zum Steuern der Drehzahl (Umdrehungen pro Minute) der Maschine 124, einen kataly-tischen Wandler 127 zum Reinigen des Abgases, das von der Maschine ausgegeben wird, und ein Thermometer 128 zum Messen der Temperatur vor und hinter dem katalytischen Wandler 127. Zur Durchführung einer Vergleichsmessung der Fähigkeit der Erfassung der Abnahme der Leistungs-fähigkeit eines Katalysators über einen breiten Bereich wurde ein Katalysator eines Kraftfahrzeuges mit einer DOHC-Ma-schine mit 1500 cm³ (Kilometerstand: 40 000 km) benutzt.

Die Fig. 13A und 13B zeigen die Ausgangscharakteristi-ken eines herkömmlichen Sauerstoffsensors vom Typ eines Konzentrationselementes vor (gestrichelte Linie) und hinter (ausgezogene Linie) dem Katalysator. Das heißt im einzel-nen, daß Fig. 13A die Charakteristiken für den Fall zeigt, daß die Drehzahl der Maschine 800 Umdrehungen pro Mi-nute beträgt und die Temperatur des Katalysators bei 200°C liegt, und daß Fig. 13B die Charakteristiken zeigt, wenn die Drehzahl der Maschine 2000 Umdrehungen pro Minute be-trägt und die Temperatur des Katalysators bei 250°C liegt. Wie es in den Fig. 13A und 13B dargestellt ist, ändern sich die Sensorsignale vor und hinter dem Katalysator unabhän-gig von der Drehzahl (Umdrehungen pro Minute) der Ma-schine kaum. Das heißt, daß der Reinigungswirkungsgrad des Katalysators unter 70% des Anfangsreinigungswir-kungsgrades liegt.

Die Fig. 14A und 14B zeigen die Ausgangscharakteristik des in Fig. 4 dargestellte Sensors zum Erfassen der Ab-nahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators vor (gestri-chelte Linie) und hinter (ausgezogene Linie) dem Katalysa-tor. Das heißt im einzelnen, daß Fig. 14A die Charakteristik bei einer Drehzahl der Maschine von 800 Umdrehungen pro Minute und einer Temperatur des Katalysators von 200°C zeigt während Fig. 14B die Charakteristik bei einer Dreh-zahl der Maschine von 2000 Umdrehungen pro Minute und einer Temperatur des Katalysators von 250°C zeigt. In der graphischen Darstellung gibt ein hoher Stromwert ein hohes Maß an Abweichung vom theoretischen Luftkraftstoffver-hältnis wieder. Wie es in den Fig. 14A und 14B dargestellt ist, sind die Signale relativ kleiner bei 2000 Umdrehungen pro Minute als bei 800 Umdrehungen pro Minute, was dar-auf beruht, daß die Anzahl von Rückkopplungen wesentlich größer bei 2000 Umdrehungen pro Minute als bei 800 Um-drehungen pro Minute ist, wodurch das theoretische Luft-kraftstoffverhältnis wirksam erfaßt wird. Bei beiden Ma-schinendrehzahlen nimmt die Amplitude der Sensorsignale nach dem Durchgang durch den Katalysator verglichen mit dem Zustand vor dem Durchgang durch den Katalysator merklich ab. Das zeigt, daß der Katalysator noch eine be-trächtliche Reinigungswirkung hat. Da der erfindungsge-mäße Sensor zum Erfassen einer Abnahme der Leistungs-fähigkeit eines Katalysators als Sensorsignale den Begren-zungsstrom verwendet, der proportional zum Maß an Ab-weichung vom theoretischen Luftkraftstoffverhältnis ist, kann er die Abnahme der Leistungsfähigkeit des Katalysa-tors nahezu im selben Bereich erfassen wie es beim her-kömmlichen Verfahren der Fall ist, bei dem Sensorsignale

von zwei Breitbereichsluftkraftstoffverhältnissensoren verglichen werden.

Die Anzahl an wiederholten Spitzenwerten gibt die Anzahl an Taktzyklen über die kraftstoffarmen und kraftstoffreichen Bereiche wieder. Der Sensor vom Typ eines Konzentrationselementes der Fig. 13A und 13B zeigt 5 Taktzyklen in 20 Sekunden bei 800 Umdrehungen pro Minute und 13 Taktzyklen in 20 Sekunden bei 2000 Umdrehungen pro Minute. 5 Taktzyklen bedeutet, daß in die kraftstoffarmen und in die kraftstoffreichen Bereiche jeweils fünfmal eingetreten wurde. Da jedoch der Sensor der Fig. 14A und 14B alle Spitzenwerte als absolute Werte ausdrückt, bedeuten 10 Spitzenwerte mit gestrichelten Linien in Fig. 14A, daß in die kraftstoffarmen und kraftstoffreichen Bereiche jeweils fünfmal eingetreten wurde. Die Größe der Spitzen mit gestrichelten Linien ist weiterhin in Fig. 14A nicht gleich. Die Größe der Spitzenwerte gibt den Begrenzungsstrom wieder und jeder Spitzenwert zeigt den kraftstoffreichen Bereich oder den kraftstoffarmen Bereich an. Das beruht darauf, daß im allgemeinen der Begrenzungsstrom im kraftstoffreichen Bereich größer als im kraftstoffarmen Bereich ist und daß der Wasserstoffdiffusionskoeffizient im kraftstoffreichen Bereich wesentlich größer als der Koeffizient für andere Gase ist. Ein derartiger Unterschied im Begrenzungsstrom ist nicht günstig, um leistungsfähig das theoretische Luftkraftstoffverhältnis zu erhalten.

Beispiel 2

Um den Begrenzungsstrom im kraftstoffarmen Bereich zu erhöhen oder den Begrenzungsstrom im kraftstoffreichen Bereich herabzusetzen, wurde der in Fig. 4 dargestellte Sensor nach dem gleichen Verfahren wie beim Beispiel 1 allerdings mit der Ausnahme hergestellt, daß die Stärke der Diffusionssteuersperrschicht 43a auf der Anode 0,4mm betrug während die Stärke der Diffusionssteuersperrschicht 43b auf der Kathode auf 0,15mm vermindert wurde. Fig. 15 zeigt die Begrenzungsstromcharakteristik dieses Sensors. Verglichen mit der graphischen Darstellung in Fig. 11, die die Begrenzungsstromcharakteristik eines Sensors mit zwei Diffusionssteuersperrschichten gleicher Stärke zeigt, zeigt sich, daß der Begrenzungsstrom bei Sauerstoff im kraftstoffarmen Bereich merklich zunimmt.

Die Fig. 16A und 16B zeigen die Ausgangssignale, die dann erhalten werden, wenn der obige Sensor bei dem in Fig. 12 dargestellten Maschinensystem verwandt wird, und zwar vor (gestrichelte Linie) und hinter (ausgezogene Linie) dem Katalysator. Das heißt, daß im einzelnen Fig. 16A die Ausgangscharakteristik bei einer Drehzahl der Maschine von 800 Umdrehungen pro Minute und einer Temperatur des Katalysators von 200°C zeigt, während Fig. 16B die Ausgangscharakteristik bei einer Drehzahl der Maschine von 2000 Umdrehungen pro Minute und einer Temperatur des Katalysators von 250°C zeigt. Die Höhe der Spitzenwerte ist verglichen mit Fig. 14A gleichmäßiger. Es versteht sich somit, daß die Begrenzungsströme im kraftstoffreichen Bereich und im kraftstoffarmen Bereich durch eine Steuerung der Stärke der Diffusionssteuersperrschichten ausgeglichen werden können.

Beispiel 3

Um den Begrenzungsstrom im kraftstoffarmen Bereich zu erhöhen oder im kraftstoffreichen Bereich herabzusetzen, wurde der in Fig. 5 dargestellte Sensor nach dem gleichen Verfahren wie beim Beispiel 1 hergestellt, wobei lediglich der Flächenbereich der Kathode von dem der Anode verschieden gemacht wurde. Fig. 17 zeigt die Begrenzungs-

stromcharakteristik des erhaltenen Sensors vor dem Katalysator. Die gestrichelten Linien gehören zu einem Sensor, dessen Flächenbereich der Kathode zweimal so groß wie der Flächenbereich der Anode ist, und die ausgezogenen Linien gehören zu einem Sensor, bei dem der Flächenbereich der Anode zweimal so groß wie der Flächenbereich der Kathode ist. Um die Sensorsignale von Fig. 17 zu erhalten, wurden die gebildeten Sensoren bei der in Fig. 12 dargestellten Kraftfahrzeugmaschine angeordnet und wurde die Drehzahl der Maschine auf 800 Umdrehungen pro Minute festgelegt. Wie es in Fig. 17 dargestellt ist, ist der Begrenzungsstrom sowohl im kraftstoffarmen als auch im kraftstoffreichen Bereich bei dem Sensor gleich, der eine große Kathode verwendet, was durch gestrichelte Linien wiedergegeben ist, im Gegensatz zu dem Sensor, der eine große Anode verwendet, was durch ausgezogene Linien wiedergegeben ist. Der Grund dafür besteht darin, daß der Begrenzungsstrom bei einem Oxidationsgas im kraftstoffarmen Bereich mit zunehmender Kathodenfläche zunimmt. Es ist bevorzugt, den Flächenbereich der Kathode zu erhöhen, um das theoretische Luftkraftstoffverhältnis zu erreichen, wenn die in den Fig. 4 bis 6 dargestellten Sensoren gebildet werden.

Wie es oben beschrieben wurde, kann der erfindungsgemäße Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators, bei dem Gasdiffusionssteuersperrschichten auf beide Seiten der Elektrolytschicht angeordnet sind, die stabilisiertes Zirkoniumdioxid enthält und mit einer Kathode und einer Anode versehen ist, den Begrenzungsstrom proportional zur Abweichung von theoretischen Luftkraftstoffverhältnis erfassen, ohne daß eine zusätzliche Treiberschaltung zum Ändern der Richtung des Pumpstromes in Abhängigkeit vom kraftstoffarmen Bereich oder kraftstoffreichen Bereich benötigt wird. Der erfindungsgemäße Sensor kann daher eine Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators über den gleichen breiten Bereich wie ein Breitbereichsluftkraftstoffsensoren erfassen. Da die Elektrolytschicht und die Gasdiffusionssteuersperrschichten aus dem gleichen Material beim erfindungsgemäßen Sensor bestehen, ist der Herstellungsvorgang vereinfacht und sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten aller Schichten des Sensors gleich, was ihm eine ausgezeichnete Hitze- und Stoßbeständigkeit gibt. Durch eine Steuerung der Stärke der Gasdiffusionssteuerschicht oder des Flächenbereiches der Elektroden kann darüber hinaus ein gleichförmiger Begrenzungsstrom im kraftstoffarmen Bereich und im kraftstoffreichen Bereich erhalten werden. Der erfindungsgemäße Sensor hat einen kleinen planaren Aufbau, so daß die Aufwärmzeit des Sensors wesentlich geringer als bei einem Sensor vom Typ eines rohrförmigen Konzentrationselementes ist.

Patentansprüche

1. Sensor zum Erfassen der Abnahme der Leistungsfähigkeit eines Katalysators, **gekennzeichnet durch** eine ionenleitende Elektrolytschicht (31), eine Anode (32a) und eine Kathode (32b), die auf der Elektrolytschicht (31) ausgebildet sind, und Gasdiffusionssteuersperrschichten (33), die auf der Elektrolytschicht (31) ausgebildet sind und die Anode (32a) und die Kathode (32b) überdecken, wobei die Elektrolytschicht (31) und die Gasdiffusionssteuersperrschichten (33) aus dem gleichen Material bestehen, das stabilisiertes Zirkoniumdioxid und ein anorganisches Material enthält.
2. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das stabilisierte Zirkoniumdioxid aus einer Gruppe gewählt ist, die aus Yttriumoxid stabilisiertem Zirkoni-

umdioid (YSZ), Magnesiumoxid stabilisiertem Zirkoniumdioxid (MSZ) und Calciumoxid stabilisiertem Zirkoniumdioxid (CSZ) besteht, die dadurch erhalten werden, daß ein Stabilisator, der aus einer Gruppe gewählt ist, die aus Yttriumoxid (Y_2O_3), Magnesiumoxid (MgO) und Calciumoxid (CaO) besteht, Zirkoniumdioxid zugegeben wird, und das anorganische Material aus einer Gruppe gewählt ist, die aus Aluminiumoxid, YSZ, MSZ und CSZ besteht, deren Teilchendurchmesser größer als der des stabilisierten Zirkoniumdioxid ist.

3. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an anorganischen Material 10 bis 40 Gew.-% auf der Grundlage des Gesamtgewichtes der Elektrolytschicht (31) und der Gasdiffusionssteuersperrschichten (33) beträgt, wenn das anorganische Material Aluminiumoxid ist.

4. Sensor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode und die Kathode beide parallel zueinander auf einer Außenfläche der Elektrolytschicht ausgebildet sind.

5. Sensor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode und die Kathode auf gegenüberliegenden Flächen der Elektrolytschicht ausgebildet sind und die Gasdiffusionssteuersperrschichten auf der Anode und der Kathode ausgebildet sind.

6. Sensor nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Flächenbereich der Kathode größer als der der Anode ist, so daß nahezu die gleiche Leistungsfähigkeit sowohl im kraftstoffarmen als auch im kraftstoffreichen Bereich erzielt wird.

7. Sensor nach Anspruch 4 oder 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionssteuersperrschicht, die die Anode überdeckt, dicker als die Gasdiffusionssteuersperrschicht ist, die Kathode überdeckt, so daß nahezu die gleiche Leistungsfähigkeit im kraftstoffarmen Bereich als auch im kraftstoffreichen Bereich erzielt wird.

8. Sensor nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionssteuersperrschichten nur die ionenleitenden Bereiche der Anode und Kathode überdecken.

9. Sensor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Flächenbereich der Kathode größer als der der Anode ist, so daß nahezu die gleiche Leistungsfähigkeit im kraftstoffarmen Bereich wie im kraftstoffreichen Bereich erzielt wird.

10. Sensor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionssteuersperrschicht, die die Anode überdeckt, dicker als die Gasdiffusionssteuersperrschicht ist, die die Kathode überdeckt, so daß nahezu die gleiche Leistungsfähigkeit im kraftstoffarmen Bereich wie im kraftstoffreichen Bereich erzielt wird.

Hierzu 15 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1 (STAND DER TECHNIK)

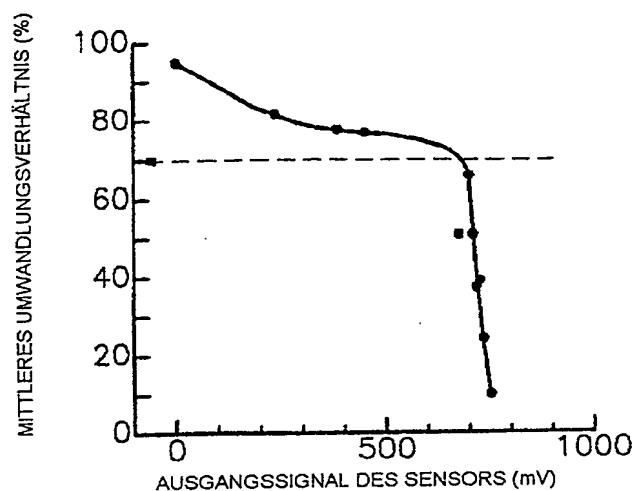


FIG. 2 (STAND DER TECHNIK)

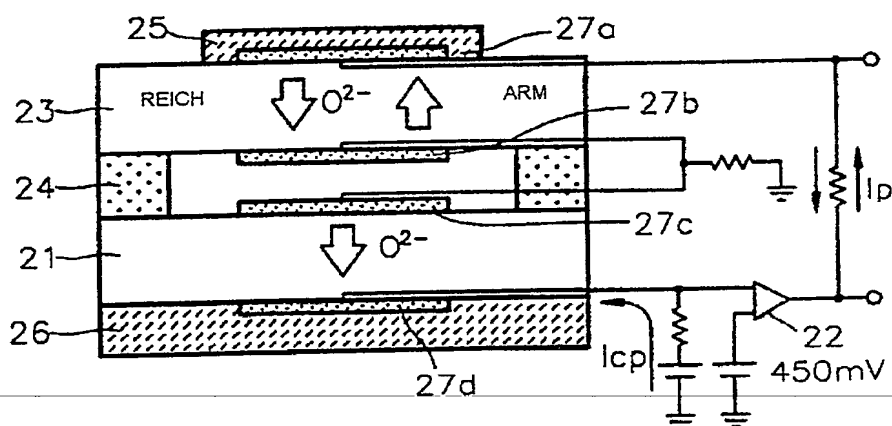


FIG. 3

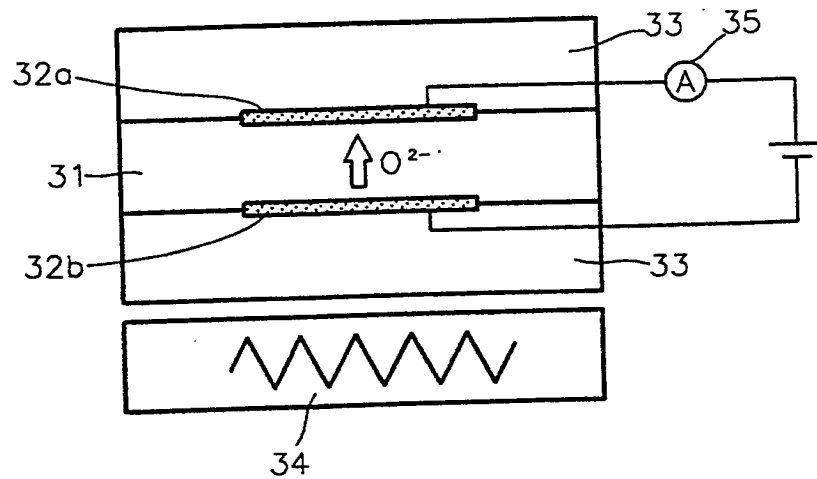


FIG. 4

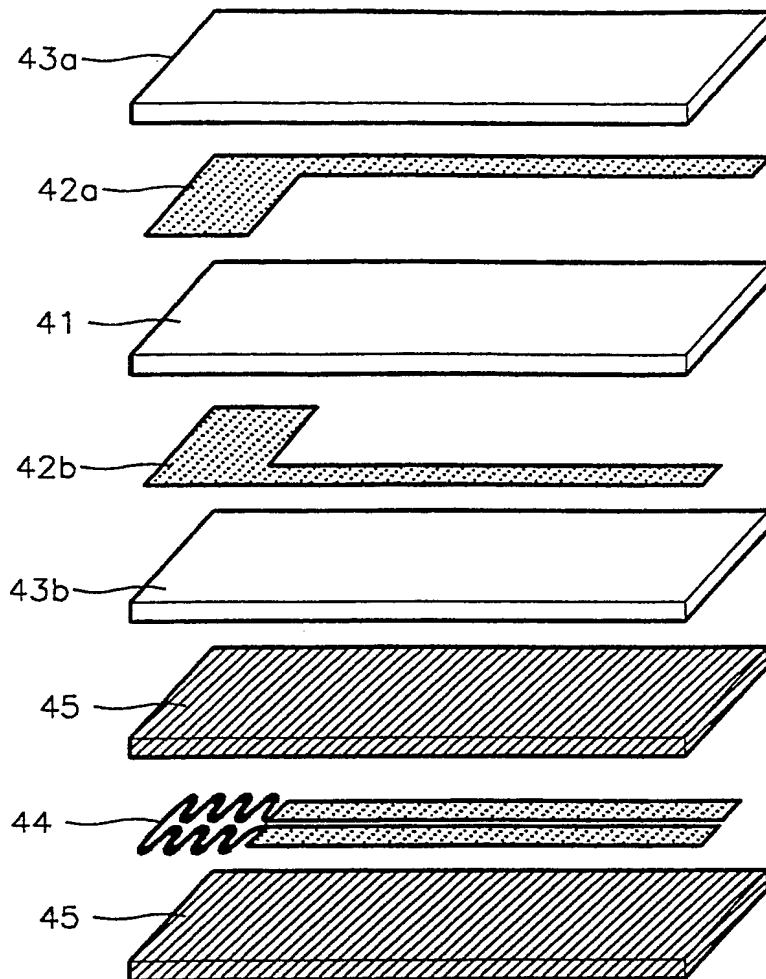


FIG. 5

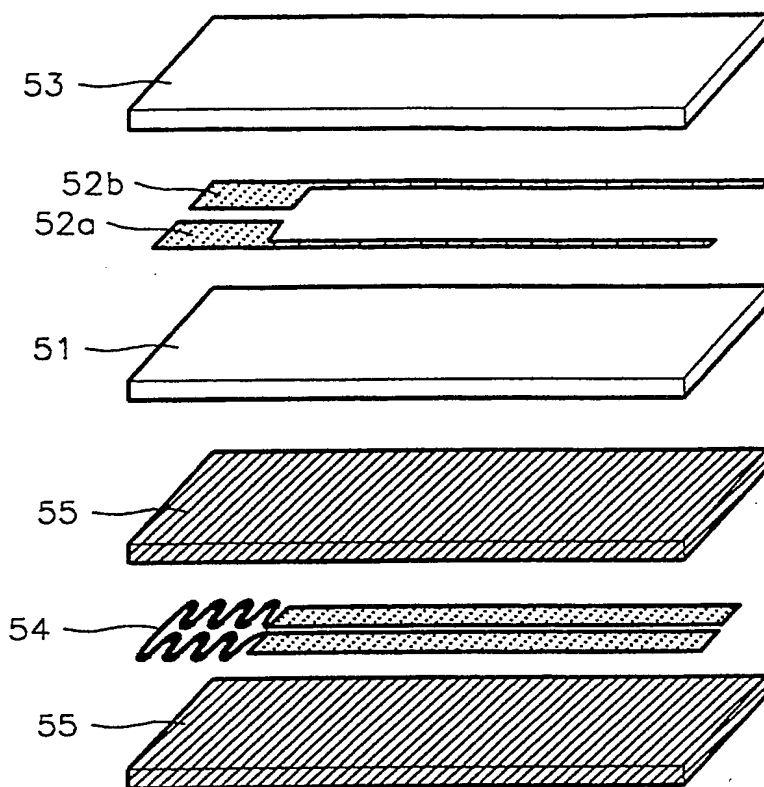


FIG. 6

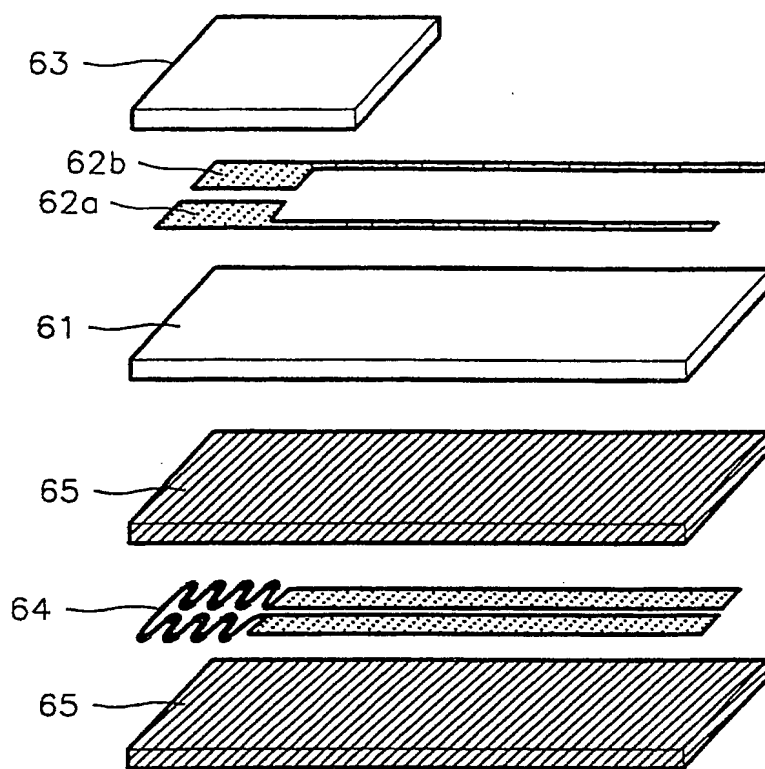


FIG. 7A

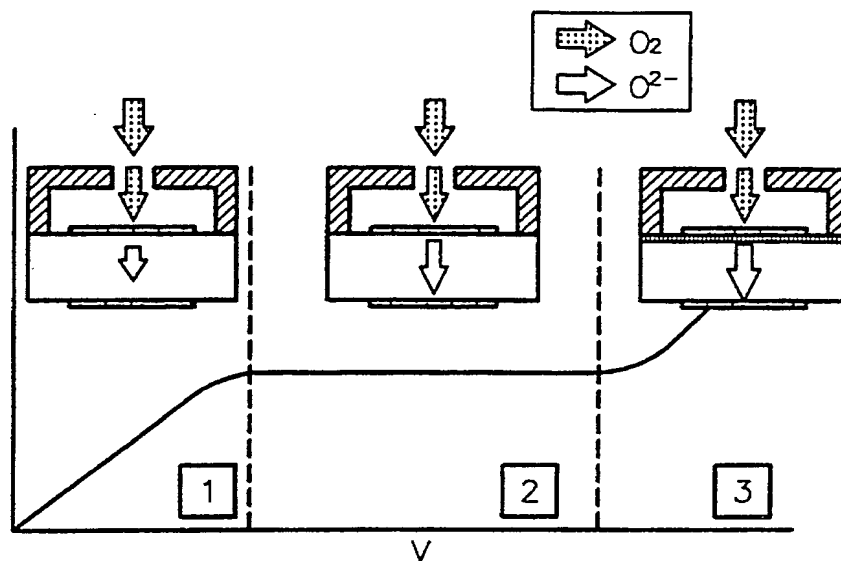


FIG. 7B

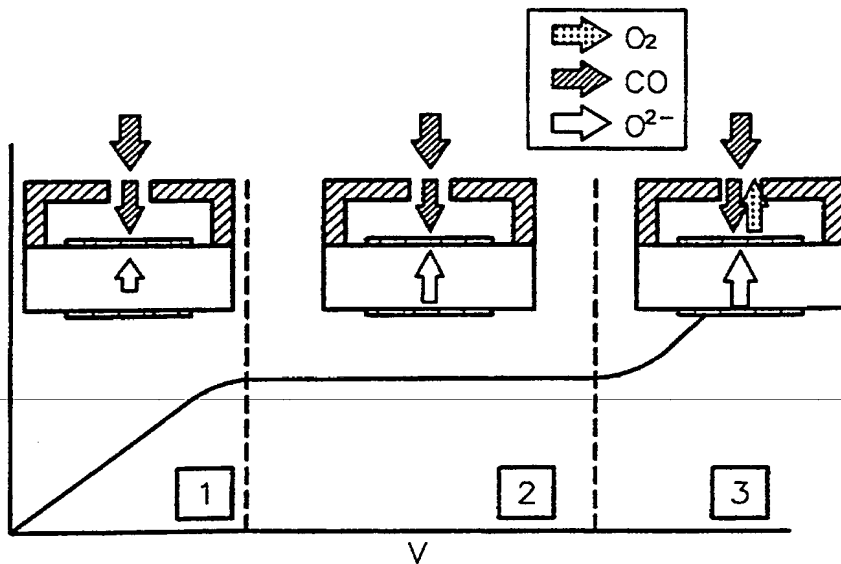


FIG. 8A

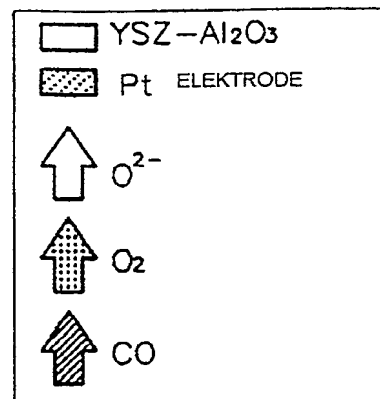
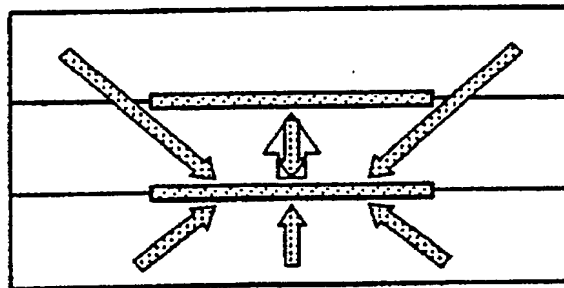


FIG. 8B

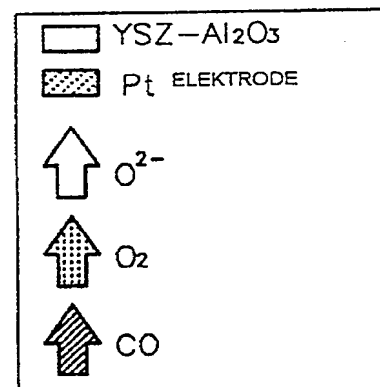
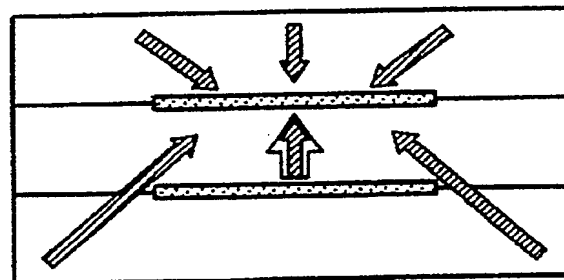


FIG. 9

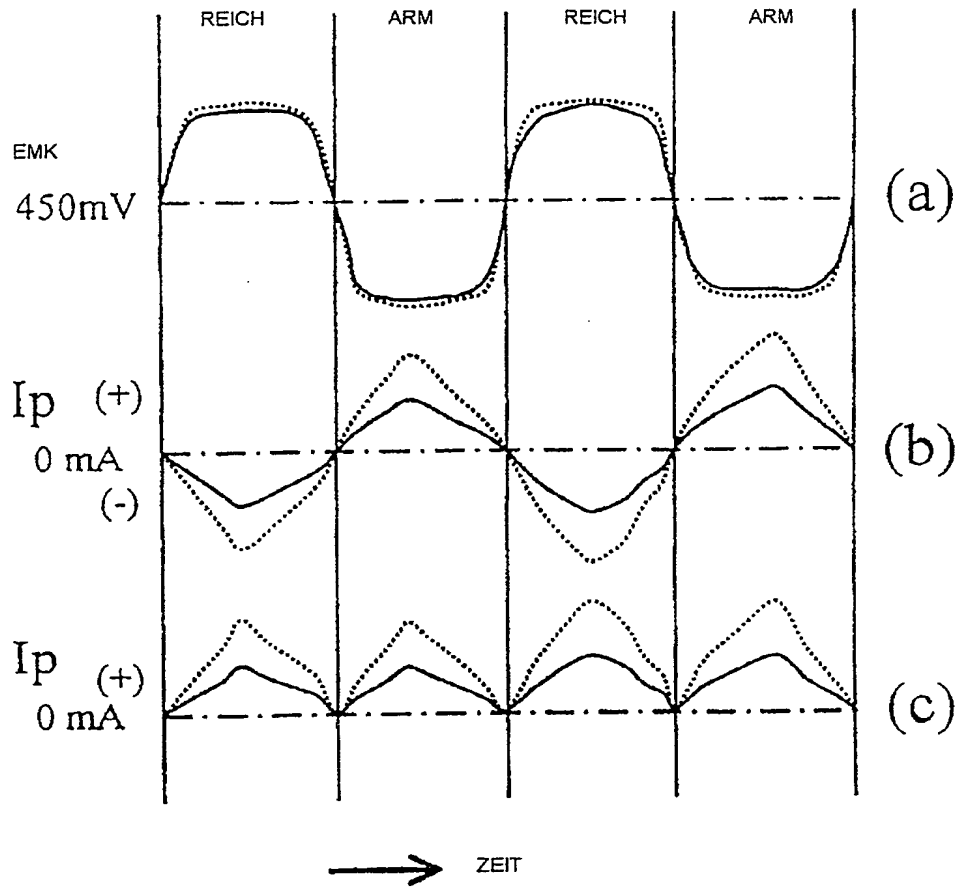


FIG. 10A

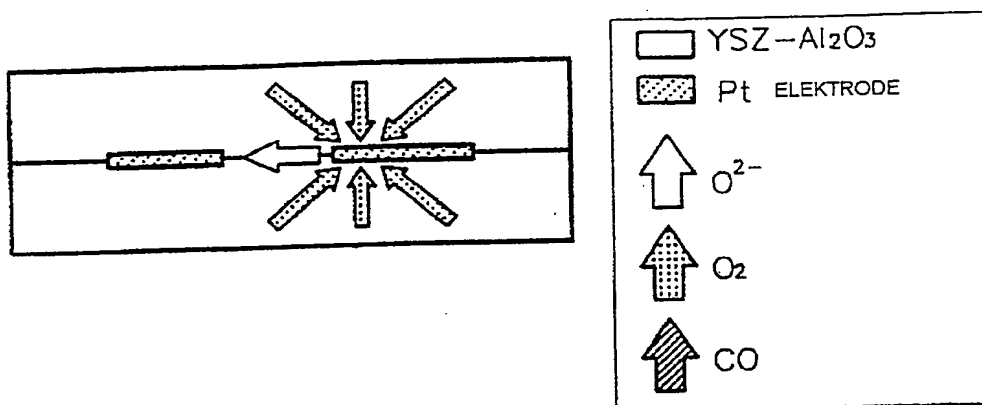


FIG. 10B

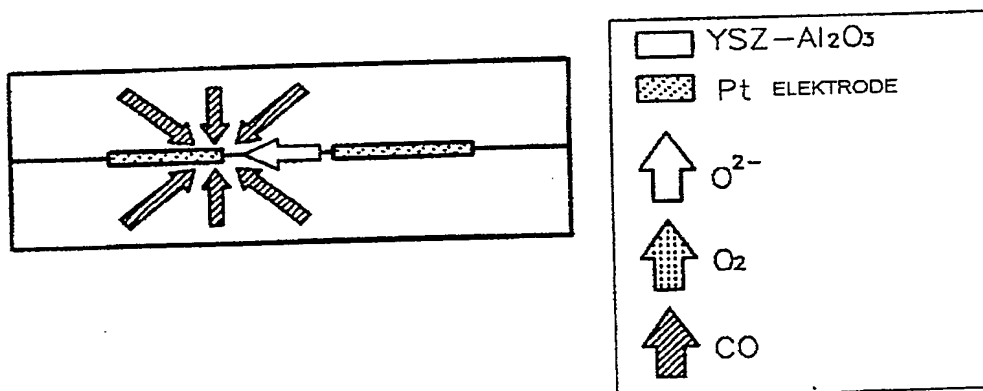


FIG. 11

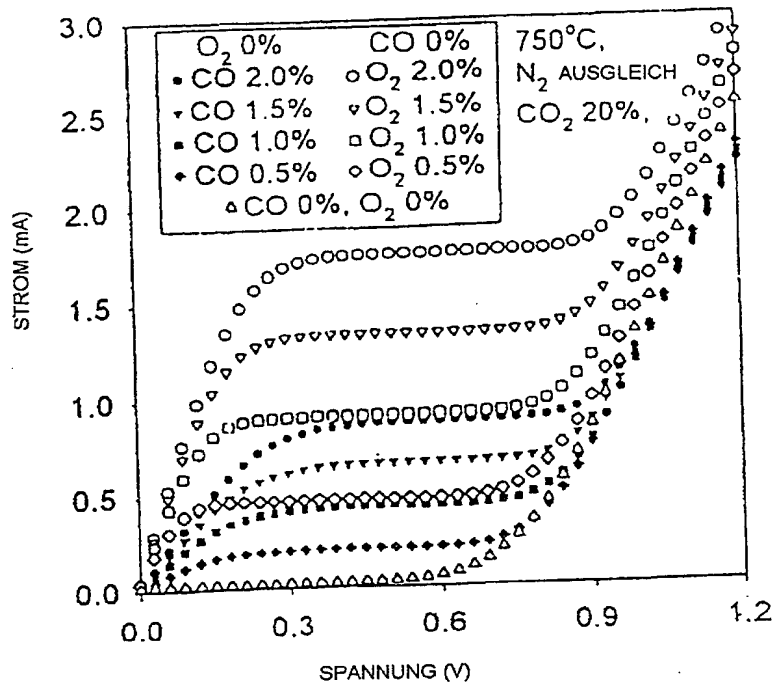


FIG. 12

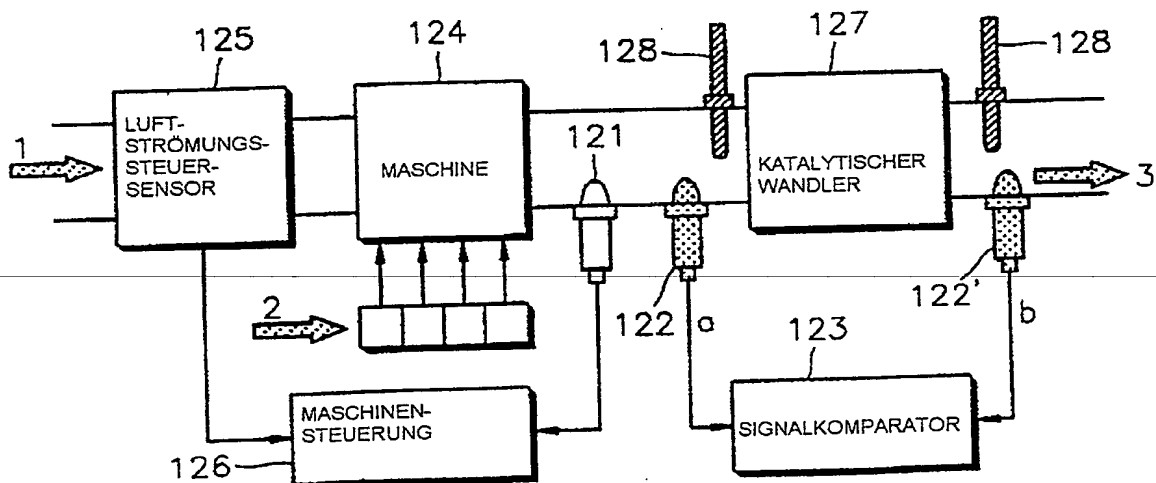


FIG. 13A (STAND DER TECHNIK)

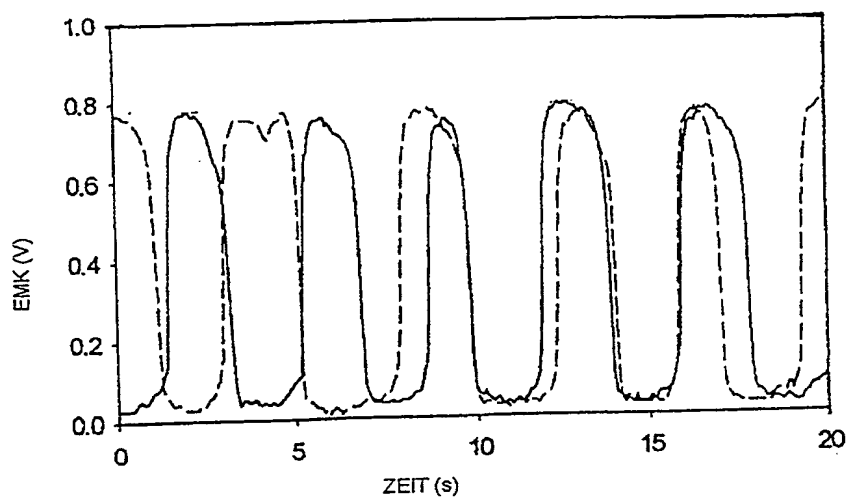


FIG. 13B (STAND DER TECHNIK)

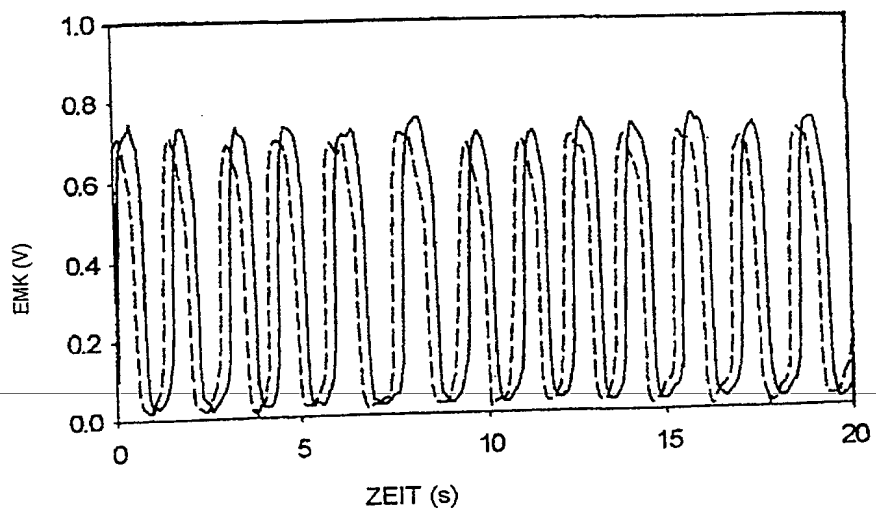


FIG. 14A

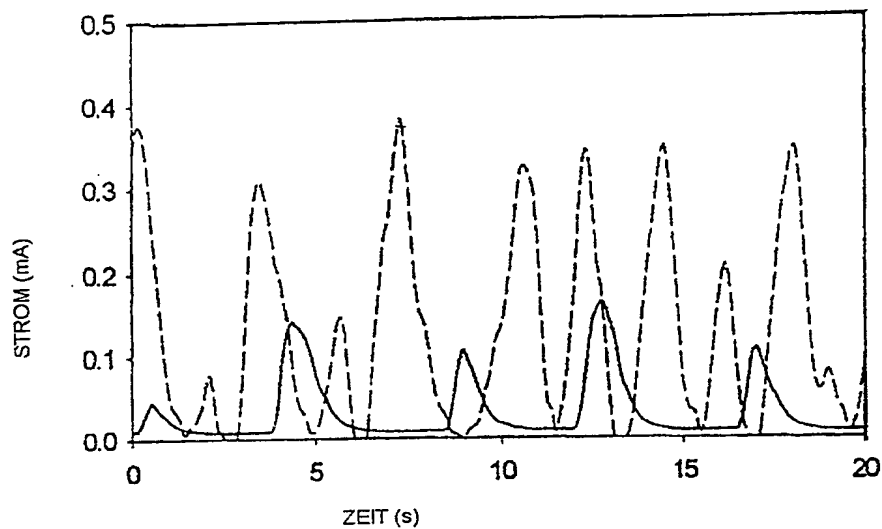


FIG. 14B

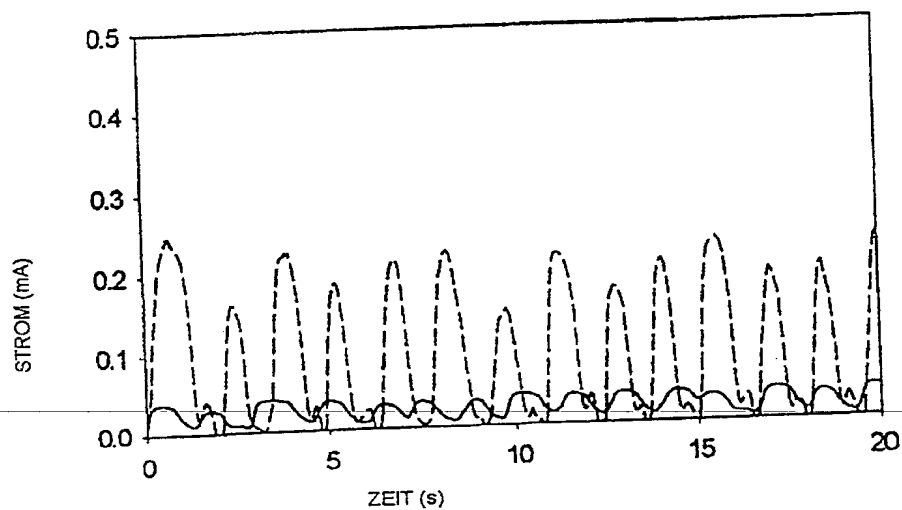


FIG. 15

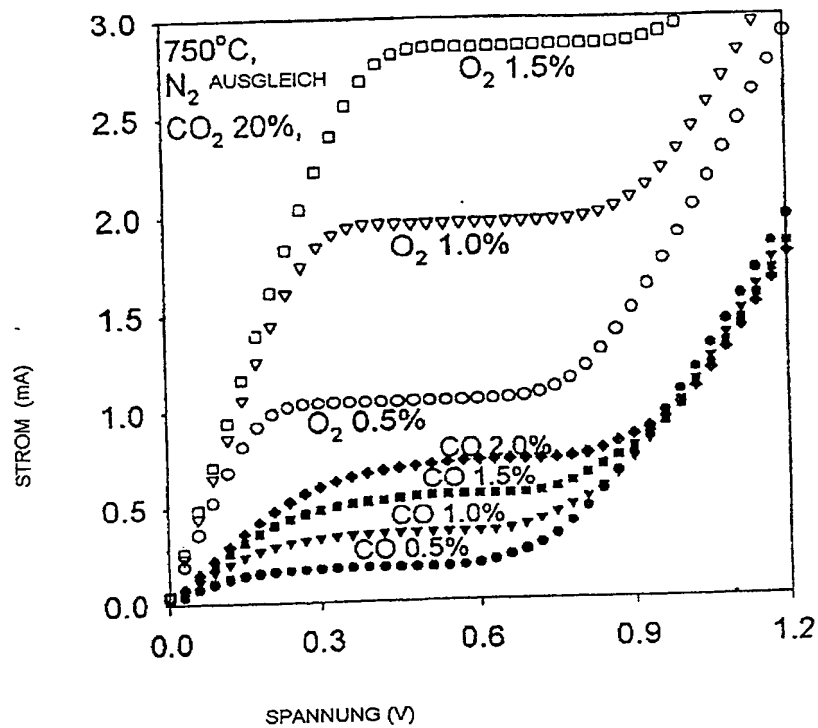


FIG. 16A

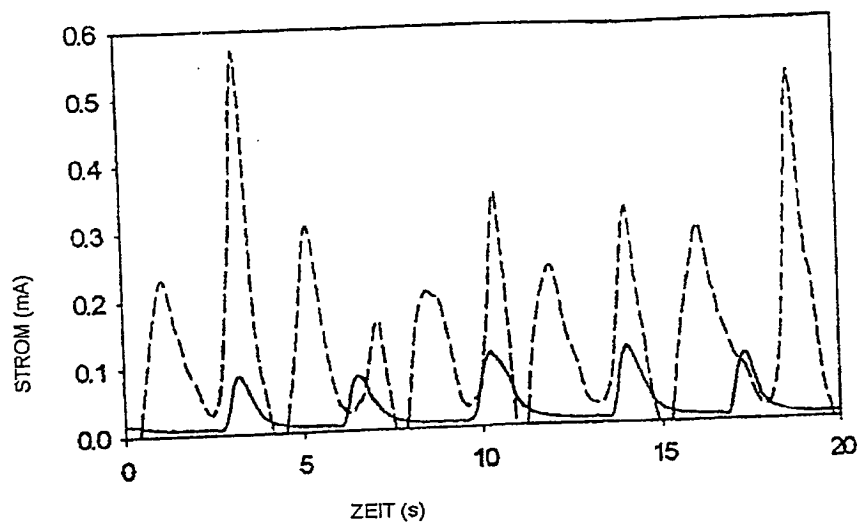


FIG. 16B

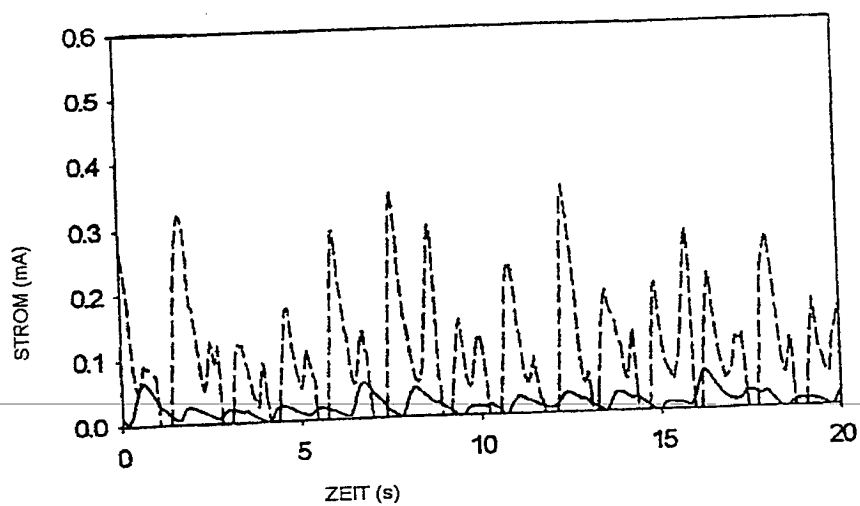


FIG. 17

